PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :
C09D 5/16, C08K 9/04, 5/00

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/17732

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. April 1998 (30.04.98)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP97/05626

(22) Internationales Anmeldedatum: 13. Oktober 1997 (13.10.97)

(30) Prioritätsdaten:
196 44 225.7 24. Oktober 1996 (24.10.96) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: MECHTEL, Markus [DE/DE]; Berrenrather Strasse 183, D-50937 Köln (DE). PODSZUN, Wolfgang [DE/DE]; Roggendorfstrasse 55, D-51061 Köln (DE). KAESLER, Karl-Heinz [DE/DE]; Im Plackenbruch 26a, D-51467 Bergisch Gladbach (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ARIPO Patent (GH, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
*Mit internationalem Recherchenbericht.*
*Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.*

(54) Title: ANTIFOULING PAINTS

(54) Bezeichnung: ANTIFOULINGBESCHICHTUNG

(57) Abstract

The invention relates to the means for producing antifouling paints containing organopolysiloxane as binder and heavy-metal-free microencapsulated biocides as active substances.

(57) Zusammenfassung

Beschrieben werden Mittel zur Herstellung von Antifoulingbeschichtungen, die Organopolysiloxane als Bindemittel und mikroverkapselte schwermetallfreie Biozide als Wirkstoff enthalten.

*LEDIGLICH ZUR INFORMATION*

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

| | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| AL | Albanien | ES | Spanien | LS | Lesotho | SI | Slowenien |
| AM | Armenien | FI | Finnland | LT | Litauen | SK | Slowakei |
| AT | Österreich | FR | Frankreich | LU | Luxemburg | SN | Senegal |
| AU | Australien | GA | Gabun | LV | Lettland | SZ | Swasiland |
| AZ | Aserbaidschan | GB | Vereinigtes Königreich | MC | Monaco | TD | Tschad |
| BA | Bosnien-Herzegowina | GE | Georgien | MD | Republik Moldau | TG | Togo |
| BB | Barbados | GH | Ghana | MG | Madagaskar | TJ | Tadschikistan |
| BE | Belgien | GN | Guinea | MK | Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien | TM | Turkmenistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Griechenland | | | TR | Türkei |
| BG | Bulgarien | HU | Ungarn | ML | Mali | TT | Trinidad und Tobago |
| BJ | Benin | IE | Irland | MN | Mongolei | UA | Ukraine |
| BR | Brasilien | IL | Israel | MR | Mauretanien | UG | Uganda |
| BY | Belarus | IS | Island | MW | Malawi | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| CA | Kanada | IT | Italien | MX | Mexiko | | |
| CF | Zentralafrikanische Republik | JP | Japan | NE | Niger | UZ | Usbekistan |
| CG | Kongo | KE | Kenia | NL | Niederlande | VN | Vietnam |
| CH | Schweiz | KG | Kirgisistan | NO | Norwegen | YU | Jugoslawien |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | NZ | Neuseeland | ZW | Zimbabwe |
| CM | Kamerun | | | PL | Polen | | |
| CN | China | KR | Republik Korea | PT | Portugal | | |
| CU | Kuba | KZ | Kasachstan | RO | Rumänien | | |
| CZ | Tschechische Republik | LC | St. Lucia | RU | Russische Föderation | | |
| DE | Deutschland | LI | Liechtenstein | SD | Sudan | | |
| DK | Dänemark | LK | Sri Lanka | SE | Schweden | | |
| EE | Estland | LR | Liberia | SG | Singapur | | |

# Antifoulingbeschichtung

Die Erfindung betrifft Mittel zur Herstellung von Antifoulingbeschichtungen, die Organopolysiloxane als Bindemittel und Biozide als Wirkstoff enthalten.

Die Antifoulingbeschichtungen dienen zum Schutz von Gegenständen vor Bewuchs, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen, Signalanlagen und Gegenständen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen.

Die Bewuchsbildung stellt insbesondere bei Schiffen ein großes Problem dar, da z.B. der Reibungswiderstand erhöht wird und infolge des gesteigerten Energieverbrauchs und häufigen Trockendockaufenthalten die Betriebskosten deutlich gesteigert werden. Aus diesem Grund werden Antifoulingbeschichtungen zur Verhinderung von Bewüchsen durch Algen, Seepocken, Röhrenwürmern, Muscheln oder anderen Meeresorganismen seit langem angewendet.

Dabei kann man prinzipiell zwischen biozidhaltigen und biozidfreien Antifoulingbeschichtungen unterscheiden.

Biozidfreie Antifoulingbeschichtungen besitzen Antihafteigenschaften, d.h., das Festsetzen von Meeresorganismen soll physikalisch verhindert werden. In der US-A 5 298 060 wird z.B. ein System auf Basis von Organosiliconflüssigkeiten in Kombination mit Organosiliconpolymeren beschrieben. Die Wirksamkeit der biozidfreien Antifoulingbeschichtungen ist jedoch begrenzt, so daß dennoch eine mechanische Reinigung des Schiffsrumpfes oder der Unterwasserkonstruktion in relativ kurzen Zeiträumen notwendig wird.

Des weiteren sind Antifoulingbeschichtung die Biozide enthalten bekannt (US-A 4 769 398). Durch die Biozide werden die bewuchsbildenden Organismen abgetötet. Übliche Antifoulingbiozide sind organische Zinnverbindungen oder auch Kupfer- Antimon und Wismutverbindungen. Der Nachteil dieser Biozide ist ihre geringe Umweltverträglichkeit. Besonders problematisch sind schwermetallhalige Antifoulingbiozide, da diese eine Kontamination des Seewassers und des Seebodens, insbesondere im Bereich von Häfen verursachen. Die in der US-A 4 769 398 auch erwähnten rein organischen Biozide weisen dagegen keine gute

Langzeitwirkung auf, da der Wirkstoff offensichtlich bereits in der Beschichtung vorzeitig abgebaut wird.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer hochwirksamen Antifoulingbeschichtung mit guter Langzeitwirkung und verbesserter Umweltverträglichkeit.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß Antifoulingbeschichtungen mit schwermetallfreien Bioziden deutlich verbesserte Antifoulingeigenschaften, verbunden mit einer guten Langzeitwirkung und verbesserter Umweltverträglichkeit aufweisen, wenn als Bindemittel in der Antifoulingbeschichtung Organopolysiloxane verwendet werden.

Gegenstand der Erfindung sind somit Mittel enthaltend a) mindestens ein Organopolysiloxan und b) mindestens ein schwermetallfreies Biozid.

Die gute Antifoulingwirkung der erfindungsgemäßen Kombination aus schwermetallfreiem Biozid und Organopolysiloxan als Bindemittel wird bei der erfindungsgemäßen Antifoulingbeschichtung offensichtlich durch einen Synergismus aus biologischer Wirkung des Biozids und physikalischer Wirkung des Organopolysiloxans hervorgerufen.

Die erfindungsgemäß vorzugsweise eingesetzten Organopolysiloxane wie Siliconharze, Silicon-Kautschuksysteme, organomodifizierte Polysiloxane wie Polyethersiloxane, epoxy- oder aminofunktionelle Siloxane und Siliconacrylate und/oder Organosilicon Copolymere weisen durch ihre hydrophobe Oberfläche einerseits eine Antihaftwirkung auf. Dies reduziert den Bewuchs von Algen, Seepocken, Röhrenwürmern, Muscheln oder anderen Meeresorganismen an der Oberfläche von Schiffsrümpfen und Unterwasserkonstruktionen. Gleichzeitig bewirkt die erfindungsgemäße hydrophobe Polymermatrix, daß die darin enthaltenen schwermetallfreien Biozide eine verbesserte Langzeitwirkung aufweisen. Dies trifft insbesondere für die in der bevorzugten Ausführungsform eingesetzten, im Seewasser abbaubaren Biozide zu.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die Langzeitwirkung durch eine zusätzliche Mikroverkapslung des schwermetallfreien Biozids noch erhöht.

Als Biozide eignen sich vorzugsweise schwermetallfreie Algizide, Fungizide, Insektizide, Molluskizide und Bakterizide wie z.B.

Triazole:
Azaconazole, Bromuconazole, Cyproconazole, Dichlobutrazol, Diniconazole, Hexconazole, Metconazole, Penconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Amitrole, Azocyclotin, Epoxyconazole, Bitertanol, Difenoconazole, Fenbuconazole, Fenchlorazole, Fenethanil, Fluquinconazole, Flusilazole, Flutriafol, Imibenconazole, Isozofos, Myclobutanil, Paclobutrazol, (±)-cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol, Tetraconazole, Triadimefon, Triadimenol, Triapenthenol, Trifluminizole, Triticonazole, Uniconazole sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Imidazole:
Imazalil, Pefurazoate, Prochloraz, Triflumizole.

Thiazolcarboxanilide wie 2',6'-Dibromo-2-methyl-4-trifluoromethoxy-4'-trifluoromethyl-1,3-thiazole-5-carboxanilide sowie deren Metallsalze und Säureaddukte.

Succinat-Dehydrogenase Inhibitoren wie:

Fenfuram, Furcarbanil, Cyclafluramid, Furmecyclox, Seedvax, Metsulfovax, Pyrocarbolid, Oxycarboxin, Shirlan, Mebenil (Mepronil), Benodanil, Flutolanil (Moncut);

Naphthalin-Derivate wie:

Terbinafine, Naftifine, Butenafine;

Sulfenamide wie Dichlofluanid, Tolylfluanid, Folpet, Fluorfolpet; Captan, Captofol;

Benzimidazole wie Carbendazim, Benomyl, Furathiocarb, Fuberidazole, Thiophonatmethyl, Thiabendazole oder deren Salze;

Morpholinderivate wie Tridemorph, Fenpropimorph, Falimorph, Dimethomorph, Dodemorph; Aldimorph, Fenpropidin und ihre arylsulfonsauren Salze, wie z.B. p-Toluolsulfonsäure und p-Dodecylphenyl-sulfonsäure;

Dithiocarbamate, Cufraneb, Ferbam, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Metam, Metiram, Thiram Zeneb, Ziram:
Benzthiazole wie 2-Mercaptobenzothiazol;
Benzamide wie 2,6-Dichloro-N-(4-trifluoromethylbenzyl)-benzamide;
Borverbindungen wie Borsäure, Borsäureester, Borax;

Formaldehyd und Formaldehydabspaltende Verbindungen wie Benzylalkoholmono-(poly)-hemiformal, Oxazolidine, Hexa-hydro-S-triazine, N-Methylolchloracetamid, Paraformadehyd, Nitropyrin, Oxolinsäure, Tecloftalam;

Tris-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-aluminium;

N-Methylisothiazolin-3-on, 5-Chlor-N-methylisothiazolin-3-on, 4,5-Dichloro-N-octylisothiazolin-3-on, N-Octyl-isothiazolin-3-on, 4,5-Trimethylen-isothiazolinone, 4,5-Benzisothiazolinone;

Aldehyde wie Zimtaldehyd, Formaldehyd, Glutardialdehyd, ß-Bromzimtaldehyd; Thiocyanate wie Thiocyanatomethylthiobenzothiazol, Methylenbisthiocyanat, usw;

quartäre Ammoniumverbindungen wie Benzyldimethyltetradecylammoniumchlorid, Benzyldimethyldodecylammoniumchlorid, Didecyldimethylammoniumchlorid;

Iodderivate wie Diiodmethyl-p-tolylsulfon, 3-Iod-2-propinyl-alkohol, 4-Chlorphenyl-3-iodpropargylformal, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylethylcarbamat, 2,3,3-Triiodallylalkohol, 3-Brom-2,3-diiod-2-propenylalkohol, 3-Iod-2-propinyl-n-butylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-n-butylharnstoff, 3-Iod-2-propinyl-n-hexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-cyclohexylcarbamat, 3-Iod-2-propinyl-phenylcarbamat;

Phenolderivate wie Tribromphenol, Tetrachlorphenol, 3-Methyl-4-chlorphenol, 3,5-Dimethyl-4-chlorphenol, Phenoxyethanol, Dichlorphen, o-Phenylphenol, m-Phenylphenol, p-Phenylphenol, 2-Benzyl-4-chlorphenol und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze.

Mikrobizide mit aktivierter Halogengruppe wie Chloracetamid, N-Methylolchloracetamid, Bronopol, Bronidox, Tectamer wie 2-Brom-2-nitro-1,3-propandiol, 2-Brom-4'-hydroxy-acetophenon, 2,2-Dibrom-3-nitril-propionamid, 1,2-Dibrom-2,4-dicyanobutan, ß-Brom-ß-nitrostyrol;

Pyridine wie 1-Hydroxy-2-pyridinthion (und ihre Na-, Fe-, Cu-, Mn-, Zn-Salze), Tetrachlor-4-methylsulfonylpyridin, Pyrimethanol, Mepanipyrim, Dipyrithion;

Dialkyldithiocarbamate wie Na-Salze von Dialkyldithiocarbamaten, Tetramethylthiuramdisulfid, Kalium-N-methyl-dithiocarbamat;

Nitrile wie 2,4,5,6-Tetrachlorisophthalodinitril, Dinatrium-cyano-dithioimidocarbamat;

Chinoline wie 8-Hydroxychinolin und deren Cu-Salze;

Mucochlorsäure, 5-Hydroxy-2(5H)-furanon;

4,5-Dichlorodithiazolinon, 4,5-Benzdithiazolinon, 4,5-Trimethylendithiazolinon, 4,5-Dichlor-(3H)-1,2-dithiol-3-on, 3,5-Dimethyl-tetrahydro-1,3,5-thiadiazin-2-thion,

N-(2-p-Chlorbenzoylethyl)-hexaminiumchlorid, Kalium-N-hydroxymethyl-N'-methyl-dithiocarbamat,

2-Oxo-2-(4-hydroxy-phenyl)acethydroximsäure-chlorid,

Phenyl-(2-chlor-cyan-vinyl)sulfon,

Phenyl-(1,2-dichlor-2-cyan-vinyl)sulfon;

Desweiteren werden auch gut wirksame Mittel mit den folgenden Wirkstoffen hergestellt:

Fungizide:

Methyl-(E)-methoximino[α-(o-tolyloxy)-o-tolyl]acetate, Methyl-(E)-2-{2-[6-(2-cyanphenoxy)-pyrimidin-4-yl-oxy]phenyl}-3-methoxyacrylat,

Acypetacs, 2-Aminobutane, Ampropylfos, Anilazine, Benalaxyl, Bupirimate, Chinomethionat, Chloroneb, Chlozolinate, Cymoxanil, Dazomet, Diclomezine, Dichloram, Diethofencarb, Dimethirimol, Diocab, Dithianon, Dodine, Drazoxolon, Edifenphos, Ethirimol, Etridiazole, Fenarimol, Fenitropan, Fentin acetate, Fentin Hydroxide, Ferimzone, Fluazinam, Fluromide, Flusulfamide, Flutriafol, Fosetyl, Fthalide, Furalaxyl, Guazatine, Hymexazol, Iprobenfos, Iprodione, Isoprothiolane, Metalaxyl, Methasulfocarb, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadiyl, Perflurazoate, Pencycuron, Phosdiphen, Pimaricin, Piperalin, Procymidone, Propamocarb, Propineb, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyroquilon, Quintozene, Tar Oils, Tecnazene, Thicyofen, Thiophanate-methyl, Tolclofos-methyl, Triazoxide, Trichlamide, Tricyclazole, Triforine, Vinclozolin.

Insektizide:

Phosphorsäureester wie Azinphos-ethyl, Azinphos-methyl, α-1(4-Chlorphenyl)-4-(O-ethyl, S-propyl)phosphoryloxy-pyrazol, Chlorpyrifos, Coumaphos, Demeton, Demeton-S-methyl, Diazinon, Dichlorvos, Dimethoate, Ethoate, Ethoprophos, Etrimfos, Fenitrothion, Fenthion, Heptenophas, Parathion, Parathion-methyl, Phosalone, Phoxim, Pirimiphos-ethyl, Pirimiphos-methyl, Profenofos, Prothiofos, Sulfprofos, Triazophos und Trichlorphon;

Carbamate wie Aldicarb, Bendiocarb, α-2-(1-Methylpropyl)-phenylmethylcarbamat, Butocarboxim, Butoxycarboxim, Carbaryl, Carbofuran, Carbosulfan, Cloethocarb, Isoprocarb, Methomyl, Oxamyl, Pirimicarb, Promecarb, Propoxur und Thiodicarb;

Organosiliciumverbindungen, vorzugsweise Dimethyl(phenyl)silyl-methyl-3-phenoxybenzylether wie Dimethyl-(4-ethoxyphenyl)-silylmethyl-3-phenoxy-benzylether oder

(Dimethylphenyl)-silyl-methyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether wie z.B. Dimethyl-(9-ethoxy-phenyl)-silylmethyl-2-phenoxy-6-pyridylmethylether oder [(Phenyl)-3-(3-phenoxyphenyl)-propyl](dimethyl)-silane wie z.B. (4-Ethoxyphenyl)-[3-(4-fluoro-3-phenoxyphenyl-propyl]dimethyl-silan, Silafluofen;

Pyrethroide wie Allethrin, Alphamethrin, Bioresmethrin, Byfenthrin, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Decamethrin, Cyhalothrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Alpha-cyano-3-phenyl-2-methylbenzyl-2,2-dimethyl-3-(2-chlor-2-trifluor-methylvinyl)cyclopropan-

carboxylat, Fenpropathrin, Fenfluthrin, Fenvalerate, Flucythrinate, Flumethrin, Fluvalinate, Permethrin, Resmethrin und Tralomethrin;

Nitroimine und Nitromethylene wie 1-[(6-Chlor-3-pyridinyl)-methyl]-4,5-dihydro-N-nitro-1H-imidazol-2-amin (Imidacloprid), N-[(6-Chlor-3-pyridyl)methyl-]$N^2$-cyano-$N^1$-methylacetamide (NI-25);

Abamectin, AC 303, 630, Acephate, Acrinathrin, Alanycarb, Aldoxycarb, Aldrin, Amitraz, Azamethiphos, Bacillus thuringiensis, Phosmet, Phosphamidon, Phosphine, Prallethrin, Propaphos, Propetamphos, Prothoate, Pyraclofos, Pyrethrins, Pyridaben, Pyridafenthion, Pyriproxyfen, Quinalphos, RH-7988, Rotenone, Sodium fluoride, Sodium hexafluorosilicate, Sulfotep, Sulfuryl fluoride, Tar Oils, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetramethrin, O-2-tert.-Butyl-pyrimidin-5-yl-o-isopropyl-phosphorothiate, Thiocyclam, Thiofanox, Thiometon, Tralomethrin, Triflumuron, Trimethacarb, Vamidothion, Verticillium Lacanii, XMC, Xylylcarb, Benfuracarb, Bensultap, Bifenthrin, Bioallethrin, MERbioallethrin (S)-cyclopentenyl isomer, Bromophos, Bromophos-ethyl, Buprofezin, Cadusafos, Calcium Polysulfide, Carbophenothion, Cartap, Chinomethionat, Chlordane, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chloropicrin, Chlorpyrifos, Cyanophos, Beta-Cyfluthrin, Alpha-cypermethrin, Cyophenothrin, Cyromazine, Dazomet, DDT, Demeton-S-methylsulphon, Diafenthiuron, Dialifos, Dicrotophos, Diflubenzuron, Dinoseb, Deoxabenzofos, Diaxacarb, Disulfoton, DNOC, Empenthrin, Endosulfan, EPN, Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Etofenprox, Fenobucarb, Fenoxycarb, Fensulfothion, Fipronil, Flucycloxuron, Flufenprox, Flufenoxuron, Fonofos, Formetanate, Formothion, Fosmethilan, Furathiocarb, Heptachlor, Hexaflumuron, Hydramethylnon, Hydrogen Cyanide, Hydroprene, IPSP, Isazofos, Isofenphos, Isoprothiolane, Isoxathion, Iodfenphos, Kadethrin, Lindane, Malathion, Mecarbam, Mephosfolan, Mercurous, chloride, Metam, Metarthizium, anisopliae, Methacrifos, Methamidophos, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methoxychlor, Methyl isothiocyanate, Metholcarb, Mevinphos, Monocrotophos, Naled, Neodiprion sertifer NPV, Nicotine, Omethoate, Oxydemeton-methyl, Pentachlorophenol, Petroleum oils, Phenothrin, Phenthoate, Phorate;

Molluscicides:

Fentinacetate, Metaldehyde, Methiocarb, Niclosamide, Thiodicarb, Trimethacarb;

Algicide:

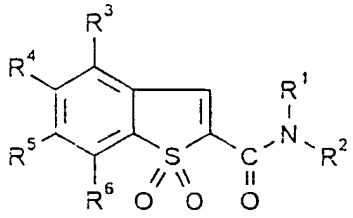
Dichlororphen, Endothal, Fentinacetate, Quinoclamine;

Herbicides:

Diuron, Dichlorophen, Endothal, Fentinacet, Quinochlamine.

Als Biozide eignen sich vorzugsweise Algizide wie Diuron, Dichlorophen, Endothal, Fentinacetat, Quinoclamine, Molluscicide wie Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb, Fungizide wie Dichlofluanid, Tolylfluanid, Iodpropargylbutylcarbamat, Fluorfolpet und Azole wie Tebuconazole oder herkömmliche Antifoulingwirkstoffe wie 2-(N,N-Dimethylthiocarbamoylthio)-5-nitrothiazyl, Tetrabutyldistannoxan, 2-tert.-Butylamino-4-cyclopropylamino-6-methylthio-1,3,5-triazin, 4,5-Dichloro-2-n-octyl-4-isothiazolin-3-on, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalodinitril, Tetramethylthiuramdisulfid, 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, Diiodmethylparatrylsulfon, Thiabendazol, Tetraphenylboronpyridinsalz, Natriumsalz von 2-Pyridinthiol-1-oxid.

Erfindungsgemäß bevorzugte Biozide sind auch Benzothiophen-2-carboxamid-S,S-dioxide der Formel (I)



(I),

in welcher

$R^1$ für gegebenenfalls substituiertes Alkyl, für Alkenyl oder Alkinyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl oder Cycloalkylalkyl, oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Aralkyl, Aralkenyl, Aralkinyl oder Aryl steht,

$R^2$ für Wasserstoff oder für gegebenenfalls substituiertes Alkyl steht oder

$R^1$ und $R^2$ gemeinsam mit dem Stickstoffatom an welches sie gebunden sind für einen gegebenenfalls substituierten Heterocyclus stehen und

$R^3$, $R^4$, $R^5$ und $R^6$ unabhängig voneinander jeweils für Wasserstoff, Halogen, Cyano, Nitro, Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Halogenalkyl, Halogenalkoxy oder Halogenalkylthio stehen.

Insbesondere bevorzugt ist die Verbindung N-Cyclohexylbenzothiophen-2-carboxamid-S,S-dioxid.

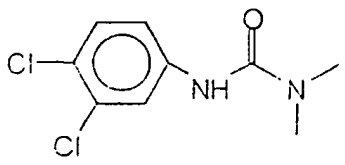
Besonders gute Wirkungen werden auch mit Wirkstoffkombinationen vozugsweise der genannten Biozide erzielt.

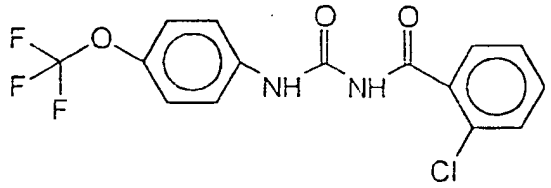
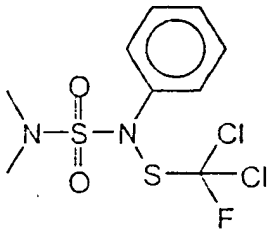
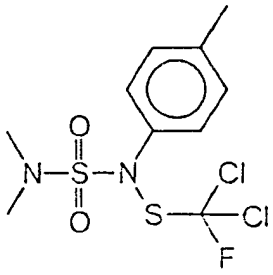
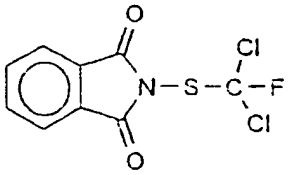
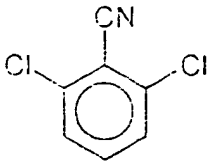
Besonders bevorzugt sind diejenigen Biozide die abbaubar sind.

Unter abbaubar im Sinne der Erfindung werden solche Biozide verstanden, die im Meerwasser bei 25°C eine Halbwertszeit von weniger 180 Tagen, vorzugsweise weniger als 90 Tagen aufweisen. Der Mechanismus der Abbaureaktion ist für den erfinderischen Effekt nicht entscheidend. Es kann ein chemischer Abbau durch z.B. Hydrolyse oder Oxidation, ein photochemischer Abbau oder ein biologischer Abbau durch Microorganismen sein.

Beispiele für geeignete abbaubare Wirkstoffe finden sich beispielsweise in der Gruppe der Phenoxiessigsäuren, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Thiocarbamate, Sulfamide und Halogenaromaten.

Bevorzugte Biozide sind:

| | |
|---|---|
| Diuron | 3-(3,4-Dichlorphenyl)-1,1-dimethylharnstoff  |

| | |
|---|---|
| Triflumuron | 1-(2-Chlorbenzoyl)-3-(4-trifluormethoxyphenyl)harnstoff  |
| Dichlofluanid | N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl- N- phenylsulfamid  |
| Tolylfluanid | N-Dichlorfluormethansulfenyl-N',N'-dimethyl- N- phenylsulfamid  |
| Fluorfolpet | N-(Fluordichlormethylthiophthalimid)  |
| Dichlobenil | 2,6-Dichlorbenzonitril  |

Die Langzeitwirkung der Biozide wird vorzugsweise noch durch eine Mikroverkapselung verstärkt. Dabei kommen für die Mikroverkapselung der Biozide kommen die für diesen Einsatzzweck bekannten Materialien, insbesondere Polymere in Frage. Geeignete Polymere sind beispielsweise Polyester, natürliche und synthetische Polyamide, Melaminharze, Polyurethane, Polyharnstoffe, Polysiloxane, Poly(meth)acrylate sowie Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäureester. In vielen Fällen ist es vorteilhaft vernetzte Polymere anzuwenden. Als natürliches Polyamid ist Gelatine besonders gut geeignet. Diese kommt insbesondere als Koazervat und Komplexkoazervat zur Anwendung. Unter gelatinehaltigen Kompexkoazervaten im Sinne der Erfindung werden vor allem Kombinationen von Gelatine und synthetischen Polyelektrolyten verstanden. Geeignete synthetische Polyelektrolyte sind Copolymerisate mit eingebauten Einheiten von z.B. Maleinsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid. Gelatinehaltige Kapseln können mit üblichen Härtungsmitteln wie z.B. Formaldehyd oder Glutardialdehyd vernetzt werden.

Das mikroverkapselte Biozid kann in der Weise vorliegen, daß ein einzelnes Biozidteilchen von einer Polymerhülle umschlossen wird. Es kann aber auch ein Polymerpartikel vorliegen, in dem eine Vielzahl von Biozidteilchen eingeschlossen sind oder das Biozid molekulardispers vorliegt. Die Mikroverkapselung isolierter Biozidteilchen kann durch bekannte Methoden erfolgen zum Beispiel durch Aufbringen eines fertigen Polymeren aus Lösung durch Ausfällen des Polymers oder Verdampfen des Lösungsmittels. Es ist auch möglich das Polymer durch Aufbaureaktionen, wie Polymerisation, Polyaddition oder Polykondensation auf der Oberfläche des Biozidteilchens zu erzeugen.

Die Herstellung von Polymerpartikel, die eine Vielzahl von Biozidteilchen eingeschlossen enthalten, kann z.B. durch Schmelzencompoundierung und anschließende Zerkleinerung erfolgen. Ein weiteres gut geeignetes Verfahren zur Herstellung von biozidhaltigen Polymerpartikeln ist die Perlpolymerisation. Bei diesem Verfahren werden flüssige Mischungen aus Monomeren und Biozid zu kleinen Tröpfchen zerteilt und ausgehärtet, wobei kugelförmige Partikel erhalten werden, in denen der Wirkstoff eingeschlossen ist. Zur Herstellung biozidhaltiger Perlpolymerisate sind beispielsweise die folgenden monofunktionellen Monomere und multifunktionellen Monomere, die in der Regel als Vernetzer wirken, geeignet: Styrol, Vinyltoluol, Chlorstyrol, Chlormethylstyrol, Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylsäurester, Methacrylsäureester, Acrylnitril, Methacrylnitil, Acrylamid, Meth-

acrylamid, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Divinylbenzol, Diethylenglycoldivinylether, Octadien-1,7, Hexadien-1,5, Ethylenglycoldimethacrylat, Triethylenglycoldimethacrylat, Trimethylolpropan-trimethachrylat und Allylmethacrylat.

Es wurde gefunden, daß Antifoulingbeschichtungen mit wirkstoffhaltigen Perlpolymerisaten hohe Füllgrade erlauben und sehr gute Verarbeitungseigenschaften aufweisen.

Die mittlere Teilchengröße der mikroverkapselten Biozide beträgt 0.1 bis 200 µm, vorzugsweise 0.2 bis 20 µm.

Der Anteil der gegebenenfalls mikroverkapselten Biozide beträgt 1 bis 50, vorzugsweise 2 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Antifoulingbeschichtung.

Als Bindemittel für die erfindungsgemäße Antifoulingbeschichtung werden mindestens ein Organopolysiloxan wie Siliconharze, Silicon-Kautschuksysteme, organomodifizierte Polysiloxane wie Polyethersiloxane, epoxy- oder aminofunktionelle Siloxane und Siliconacrylate sowie Organosilicon Copolymere eingesetzt. Es können jedoch auch Mischungen der genannten Polysiloxane eingesetzt werden.

Als Siliconharze werden hochmolekulare, physikalisch trocknende Siliconharze der allgemeinen Formel (1)

(1) $$R^1_a(R^2O)_bSi(O)_{\frac{(4-(a+b))}{2}}$$ ,

wobei

$R^1$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 14 C-Atomen der gegen Wasser inerte Substituenten aufweisen kann

$R^2$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 C-Atomen steht

a 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 - 1,5, und

b 0, 1, 2, 3, durchschnittlich 0,01 - 0,1 bedeutet

eingesetzt.

Ebenfalls eingesetzt werden niedernolekulare alkoxyfunktionelle Siliconharze der allgemeinen Formel (2)

(2) $$R^3_x(R^4O)_y Si(O)_{\frac{4-(x+y)}{2}}$$ ,

wobei

$R^3$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 14 C-Atomen der gegen Wasser inerte Substituenten aufweisen kann

$R^4$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 C-Atomen steht

x 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 - 1,5, und

b 0, 1, 2, 3, durchschnittlich 0,2 - 2,0 bedeutet

sowie Mischungen aus hochmolekularen Siliconharzen und niedermolekularen alkoxyfunktionellen Siliconharzen.

Als Silicon-Kautschuksysteme werden alle nach dem Stand der Technik bekannten kondensationsvernetzenden oder additionsvernetzenden Systeme wie raumtemperaturvernetzende Ein- oder Zweikomponentenkautschuke oder vulkanisierbarer Zweikomponentenflüssigkautschuk verwendet. Die Zusammensetzung der erfindungsgemäß einsetzbaren Silicon-Kautschuke wird beispielsweise beschrieben in "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A23, 306 ff".

Organomodifizierte Polysiloxane können lineare oder verzweigte Polysiloxane sein, wobei der oder die organofunktionellen Reste endständig und/oder seitenständig angeordnet sein können.

Die Bindemittel werden im allgemeinen aus organischen Lösungsmitteln oder als wäßrige Dispersion verarbeitet. Geeignete organische Lösungsmittel sind z.B. aliphatische Kohlenwasserstoffe, insbesondere Benzinfraktionen, aromatische Kohlenwasserstoffe, Halogenkohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Ester und Ether.

Die erfindungsgemäßen Antifoulingbeschichtungsmittel enthalten neben den schwermetallfreien Bioziden und den Organopolysiloxanen gegebenenfalls übliche

Hilfsmittel wie z.B. Füllstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher, Farbstoffe, Pigmente, Katalysatoren, Inhibitoren, Haftmittel, Lackadditive und/oder gängige Dispergier- bzw. Formulierhilfsmittel. Selbstverständlich können neben den schwermetallfreien Bioziden auch noch schwermetallhaltige Biozide wie z.B. N-(Cyclo-hexyl-diazeniumdioxy)-tributylzinn bzw. K-Salze, Bis-N-(cyclohexyldiazeniumdioxy)-kupfer; Metallseifen wie Zinn-, Kupfer-, Zinknaphtenat, -octoat, 2-ethylhexanoat, -oleat, -phosphat, -benzoat, Metallsalze wie Kupferhydroxycarbonat, Natriumdichromat, Kaliumdichromat, Kaliumchromat, Kupfersulfat, Kupferchlorid, Kupferborat, Zinkfluorosilikat, Kupferfluorosilikat, Oxide wie Tributylzinnoxid, $Cu_2O$, CuO, ZnO; Ag, Zn oder Cu-haltige Zeolithe allein oder eingeschlossen in polymere Wirkstoffe enthalten sein, wobei allerdings der ökologische Vorteil eingeschränkt wird.

Durch die folgenden Beispiele soll die Erfindung näher erläutert werden. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele beschränkt.

Beispiele:

Beispiel 1

**Mikroverkapslung von Diuron (Umhüllung)**

In einer Perlmühle wurden

| | |
|---|---|
| 12 g | Diuron, |
| 0,06 g | Dispergiermittel (Baykanol SI, Bayer AG), |
| 48 g | einer 5 %igen, wäßrigen alkalischen Lösung eines Terpolymerisates aus 24 Gew.-% Methacrylsäure, 36 Gew.-% Methacrylat und 40 Gew.-% Butylacrylat und |
| 10 g | Wasser |

eingewogen. Die Mischung wurde 20 h geschüttelt, wobei die Diuronpartikel auf eine Größe von 0,5 bis 1,0 µm zerkleinert wurden. Anschließend wurde mit 15 ml 1n-HCl angesäuert, 1 h auf 60°C erhitzt, der Feststoff abfiltriert, mit 30 ml Wasser gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Man erhielt 14,2 g mikroverkapseltes Diuron.

Beispiel 2

**Mikroverkapselung von Diuron (Perlpolymerisation)**

In einer Kugelmühle wurden 100 g Diuron, 30 g hochdisperse Kieselsäure (HDK H 2000), Wacker Chemie GmbH), 285 g Methylmethacrylat und 15 g Ethylenglycoldimethacrylat 10 h bei Raumtemperatur intensiv durchmischt. Anschließend wurden 3 g Dibenzoylperoxid zugesetzt und die erhaltene Mischung in einen 3l-Rührreaktor der 1,5 l einer 1 %igen wäßrigen alkalischen Lösung (mit NaOH auf pH 0,8 eingestellt) eines Copolymerisates aus 50 Gew.-% Methacrylsäure und 50 Gew.-% Methylmethacrylat enthielt, überführt. Die Rührgeschwindigkeit wurde auf 600 rpm eingestellt und die Temperatur 2 h bei 78°C und dann 1 h bei 85°C gehalten. Nach dem Abkühlen wurde der erhaltene Feststoff durch Dekantieren isoliert, mehrfach mit Wasser gewaschen und bei 80°C 12 h lang getrocknet. Man erhielt 385 g mikroverkapseltes Diuron in Form von Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 15 µm.

**Beispiel 3**

**Mikroverkapselung von Alsystin (Umhüllung)**

Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei anstelle von Diuron Alsystin eingesetzt wurde. Man erhielt 13,5 g mikroverkapseltes Alsystin.

**Beispiel 4**

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

2 g einer Dispersion, bestehend aus 50 Gew.-% Diuron und 50 Gew.-% Isopar G wurden in 11,67 g einer Siliconharzlösung mit einer Viskosität von 3 000 mPas, bestehend aus 77,1 Gew.-% eines hochmolekularen, physikalisch trocknenden Organopolysiloxans und 22,9 Gew.-% Isopar G mit Hilfe eines Schnellrührers dispergiert. Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 150 µm.

**Beispiel 5**

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 4. Es wurde jedoch eine Dispersion aus 50 Gew.-% Alsystin in Isopar G eingearbeitet.

**Beispiel 6**

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

3 g einer Dispersion, bestehend aus 33 Gew.-% des in Beispiel 2 mikroverkapselten Diurons und 77 Gew.-% Isopar G wurden in 11,67 g einer Siliconharzlösung mit einer Viskosität von 3 000 mPas, bestehend aus 77,1 Gew.-% eines hochmolekularen, physikalisch trocknenden Organopolysiloxans und 22,9 Gew.-% Isopar G mit Hilfe eines Schnellrührers dispergiert. Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 150 µm.

**Beispiel 7**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

11,67 g einer Siliconharzlösung mit einer Viskosität von 3 000 mPas, bestehend aus 77,1 Gew.-% eines hochmolekularen, physikalisch trocknenden Organopolysiloxans und 22,9 Gew.-% Isopar G wurde mit 4 g Isopar G verdünnt. In dieser Lösung wurden 1 g des in Beispiel 1 mikroverkapselten Diurons mit Hilfe eines Schnellrührers dispergiert. Die Dispersion wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 150 µm.

**Beispiel 8**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie Beispiel 7. Es wurde jedoch 1 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystins in der verdünnten Siliconharzlösung dispergiert.

**Beispiel 9**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie Beispiel 7. Es wurde jedoch eine Mischung, bestehend aus 0,5 g des in Beispiel 1 mikroverkapseltem Diurons und 0,5 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystin in der verdünnten Siliconharzllösung dispergiert.

**Beispiel 10**
**Vergleichsbeispiel**

11,67 g Siliconharzlösung mit einer Viskosität von 3 000 mPas, bestehend aus 77,1 Gew.-% eines hochmolekularen, physikalisch trocknenden Organopolysiloxans und 22,9 Gew.-% Isopar G wurde mit 4 g Isopar G verdünnt. Die Harzlösung wurde mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde 10 h bei 60°C getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 150 µm.

Beispiel 11

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

In 26,7 g eines OH-funktionellen Polyoxyalkylen-Polynethylsiloxan-Copolymeren wurden mit Hilfe eines Schnellrührers 6 g Diuron, 1,8 g Baysilone®-Lackadditiv PL (erhältlich bei der Bayer AG) und 0,12 g Baysilone®-Lackadditiv Versuchsprodukt A1 3465 (erhältlich bei der Bayer AG) dispergiert. Die Dispersion wurde mit 27,3 g Polyisocyanat-Prepolymer (Desmodur E 21, erhältlich bei der Bayer AG) versetzt und mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 250 µm.

Beispiel 12

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 11. Als Biozid wurden jedoch 6,0 g Alsystin eingesetzt.

Beispiel 13

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 11. Als Biozid wurden jedoch 6,0 g des in Beispiel 2 mikroverkapselten Diurons eingesetzt.

Beispiel 14

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 11. Als Biozid wurden jedoch 6,0 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystin eingesetzt.

Beispiel 15

**Vergleichsbeispiel**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 11. Es wurde jedoch kein Biozid eingesetzt.

**Beispiel 16**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

In 27 g eines linearen α,ω-Dihydroxypolydimethylsiloxans mit einer Viskosität von ca. 500 mPas wurden mit Hilfe eines Schnellrührers 3 g Diuron dispergiert. Die Dispersion wurde mit 0,81 Vernetzer C5 (erhältlich bei der Bayer AG) versetzt und mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 250 µm.

**Beispiel 17**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 16. Als Biozid wurden jedoch 6,0 g Alsystin eingesetzt.

**Beispiel 18**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 16. Als Biozid wurden jedoch 3 g des in Beispiel 2 mikroverkapselten Diurons eingesetzt.

**Beispiel 19**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 16. Als Biozid wurden jedoch 3 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystins eingesetzt.

**Beispiel 20**
**Vergleichsbeispiel**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 16. Es wurde jedoch kein Biozid eingesetzt.

**Beispiel 21**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

In 27 g einer vinylgruppenhaltigen Polymethylsiloxanmischung (Silopren® U Grundmischung H6, erhältlich bei der Bayer AG) werden mit Hilfe eines Schnellrührers 3 g Diuron dispergiert. Die Dispersion wurde mit 1,81 g eines SiH-haltigen Vernetzers (Silopren® U Vernetzer 830, erhältlich bei der Bayer AG) und 0,027 g eines Pt-Katalysators (Silopren® U Katalysator Pt/S. erhältlich bei der Bayer AG) versetzt und mit Hilfe einer Rakel mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 250 µm.

**Beispiel 22**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 21. Als Biozid wurden jedoch 3 g Alsystin eingesetzt.

**Beispiel 23**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 21. Als Biozid wurden jedoch 3 g des in Beispiel 2 mikroverkapselten Diurons eingesetzt.

**Beispiel 24**
**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 21. Als Biozid wurden jedoch 3 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystins eingesetzt.

**Beispiel 25**
**Vergleichsbeispiel**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 21. Es wurde jedoch kein Biozid eingesetzt.

Beispiel 26

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

In 30,2 g einer Lösung eines Siliconacrylat-Copolymeren (Baysilone® Imprägniermittel LF, erhältlich bei der Bayer AG) wurden mit Hilfe eines Schnellrührers 2 g Alsystin dispergiert. Mit Hilfe einer Rakel wurde die Dispersion mit einer Naßfilmdicke von 250 µm auf eine Epoxidlack beschichtete Metallplatte aufgetragen. Die Beschichtung wurde bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt eine homogene Beschichtung mit einer Schichtdicke von ca. 155 µm.

Beispiel 27

**Erfindungsgemäße Beschichtung**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 26. Als Biozid wurden jedoch 2 g des in Beispiel 3 mikroverkapselten Alsystins eingesetzt.

Beispiel 28

**Vergleichsbeispiel**

Gleiches Vorgehen wie in Beispiel 21. Es wurde jedoch kein Biozid eingesetzt.

**Anwendungsbeispiele 29-33 zur Prüfung der Anheftung von benthischen Kieselalgen (Nitzschia pusilla) an erfindungsgemäße Beschichtungen**

Testorganismus: Kieselalge Nitzschia (benthischen Kieselalge)

Medium: ASW-Medium

Kulturgefäße: Erlenmeyer-Kulturkolben

Testbedingungen: Temperatur: 18°C, künstliches Dauerlicht, permanente Bewegung auf einem Taumelschüttler, ohne Zusatzbelüftung.

Auswertung: Vergleich der erfindungsgemäßen Beschichtungen bezüglich Bewuchs mit Vergleichsbeispiel 10 und einer mit Epoxidlack beschichteten Metallplatte. Der Grad des Bewuchses wird folgendermaßen gekennzeichnet:

+++ : gleichmäßig guter Bewuchs
++ : geringer Bewuchs
+ : ganz geringer Bewuchs
- : kein Bewuchs

| Beispiel | | Bewuchs nach 14 Tagen |
|---|---|---|
| 29 | 14 Tage Exposition der erfindungsgemäßen Beschichtung aus Beispiel 4 unter o.g. Testbedingungen | + |
| 30 | wie Beispiel 29 jedoch mit erfindungsgemäßer Beschichtung aus Beispiel 5 | + |
| 31 | wie Beispiel 29 jedoch mit erfindungsgemäßer Beschichtung aus Beispiel 9 | - |
| 32 | wie Beispiel 29 jedoch mit Beschichtung aus Beispiel 10 (Vergleichsbeispiel) | ++ |
| 33 | mit Epoxidlack beschichtete Metallplatte | +++ |

**Ergebnis der Anwendungsbeispiele:**

Die erfindungsgemäße Beschichtung aus Beispiel 4 enthielt ein Organopolysiloxan als Bindemittel und Diuron als abbaubares Biozid. Nach 14 Tagen Exposition dieser Beschichtung mit benthischen Kieselalgen bei 18°C, künstlichem Dauerlicht permanenter Bewegung und ohne Zusatzbelüftung war nur ein ganz geringer Bewuchs (+) vorhanden.

Ebenfalls nur ganz geringen Bewuchs (+) zeigte in Beispiel 30 die erfindungsgemäße Beschichtung aus Beispiel 5. Sie enthielt ein Organopolysiloxan als Bindemittel und Alystin als abbaubares Biozid.

Kein Bewuchs (-) unter den angegebenen Testbedingungen zeigte die erfindungsgemäße Beschichtung aus Beispiel 9. Sie enthielt als Bindemittel ebenfalls ein Organopolysiloxan und als abbaubare Biozide eine Mischung aus mikroverkapseltem Diuron und mikroverkapseltem Alystin. Dies ist insofern überraschend, da die Biozide zur Erzielung einer guten Langzeitwirkung mikroverkapselt waren.

Die Beschichtung aus Vergleichsbeispiel 10 war biozidfrei. Das Bindemittel war ein Organopolysiloxan. Diese Beschichtung zeigte in Beispiel 32 geringen Bewuchs (++). Eine mit einem Epoxidlack beschichtete Metallplatte zeige dagegen in Beispiel 33 einen gleichmäßig guten Bewuchs (+++).

**Patentansprüche**

1. Mittel enthaltend a) mindestens ein Organopolysiloxan und b) mindestens ein schwermetallfreies Biozid.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide in Seewasser abbaubar sind.

3. Mittel nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide im Meerwasser bei 25°C eine Halbwertszeit von weniger als 180 Tagen aufweisen.

4. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Biozide mikroverkapselt sind.

5. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan ein hochmolekulares Siliconharz der Formel

$$R^1_a(R^2O)_bSi(O)_{\frac{(4-(a+b))}{2}},$$

wobei

$R^1$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 14 C-Atomen der gegen Wasser inerte Substituenten aufweisen kann,

$R^2$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 C-Atomen steht,

a = 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 - 1,5 und

b = 0, 1, 2, 3, durchschnittlich 0,01 - 0,1 bedeutet,

ist.

6. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan ein niedermolekulares alkoxyfunktionelles Siliconharz der Formel

$$R^3_x(R^4O)_ySi(O)_{\frac{(4-(x+y))}{2}},$$

wobei

$R^3$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 14 C-Atomen der gegen Wasser inerte Substituenten aufweisen kann,

$R^4$ für einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest mit 1 - 5 C-Atomen steht,

x = 0, 1, 2 oder 3, durchschnittlich 0,75 - 1,5 und

y = 0, 1, 2, 3, durchschnittlich 0,2 - 2,0 bedeutet,

ist.

7. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan ein Silicon-Kautschuk ist.

8. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan endständige und/oder seitenständige organofunktionelle Reste enthält.

9. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Organopolysiloxan ein Organosilicon Copolymersystem ist.

10. Mittel nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Mittel zusätzlich anorganische Pigmente, organische Pigmente, Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind, und/oder übliche Hilfsmittel wie Füllstoffe, Lösungsmittel, Weichmacher, Katalysatoren, Inhibitoren, Haftmittel, Lackadditive und/oder gängige Dispergierhilfsmittel enthält.

11. Verwendung von a) mindestens einem Organopolysiloxan und b) mindestens einem schwermetallfreien Biozid zur Herstellung von Antifoulingmitteln und Antifoulingbeschichtungen.

12. Verfahren zur Herstellung von Antifoulingmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß man die für Antifoulingmittel verwendbaren Bestandteile mit a) mindestens einem Organopolysiloxan und b) mindestens einem schwermetallfreien Biozid versetzt.

13. Die nach dem Verfahren gemäß Anspruch 11 erhältlichen Antifoulingmittel.

14. Verfahren zur Herstellung von Antifoulingbeschichtungen, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Mittel enthaltend mindestens ein Organopolysiloxan und mindestens ein schwermetallfreies Biozid auf die zu schützenden Gegenstände aufträgt.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP 97/05626

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C09D5/16 C08K9/04 C08K5/00

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C09D C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22 March 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 75808n, SHIGEKAZU, E. ET AL.: "ANTIFOULING PAINTS FOR SHIPS BOTTOMS" page 93; XP002052028 see abstract & JP75148429 A | 1-14 |
| Y | EP 0 556 518 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.) 25 August 1993 see claim 1 | 1-14 |
| Y | WO 95 32862 A (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA) 7 December 1995 see claims 1,2 | 1-14 |

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publicationdate of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

| Date of the actual completion of theinternational search | Date of mailing of the international search report |
|---|---|
| 18 February 1998 | 05/03/1998 |

| Name and mailing address of the ISA | Authorized officer |
|---|---|
| European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Beyss, E |

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. ..tional Application No
PCT/EP 97/05626

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|---|---|---|
| A | EP 0 032 597 A (SHELL) 29 July 1981<br>see claim 1 | 1 |

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. ..ional Application No
PCT/EP 97/05626

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---|---|---|
| EP 556518 A | 25-08-93 | JP 5171046 A | 09-07-93 |
| | | DE 69212137 D | 14-08-96 |
| | | DE 69212137 T | 12-12-96 |
| | | US 5332428 A | 26-07-94 |
| WO 9532862 A | 07-12-95 | EP 0762955 A | 19-03-97 |
| EP 32597 A | 29-07-81 | DK 524780 A,B, | 12-06-81 |
| | | JP 1496697 C | 16-05-89 |
| | | JP 56092971 A | 28-07-81 |
| | | JP 63042675 B | 24-08-88 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05626

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09D5/16 C08K9/04 C08K5/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C09D C08K

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|---|---|---|
| Y | CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 84, no. 12, 22.März 1976 Columbus, Ohio, US; abstract no. 75808n, SHIGEKAZU, E. ET AL.: "ANTIFOULING PAINTS FOR SHIPS BOTTOMS" Seite 93; XP002052028 siehe Zusammenfassung & JP75148429 A | 1-14 |
| Y | EP 0 556 518 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO.) 25.August 1993 siehe Anspruch 1 | 1-14 |
| Y | WO 95 32862 A (THE GOVERNMENT OF THE UNITED STATES OF AMERICA) 7.Dezember 1995 siehe Ansprüche 1,2 | 1-14 |

-/--

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
|---|---|
| 18.Februar 1998 | 05/03/1998 |

| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde | Bevollmächtigter Bediensteter |
|---|---|
| Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016 | Beyss, E |

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. ionales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05626

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr |
|---|---|---|
| A | EP 0 032 597 A (SHELL) 29.Juli 1981<br>siehe Anspruch 1 | 1 |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter. ...onales Aktenzeichen
PCT/EP 97/05626

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|---|---|---|
| EP 556518 A | 25-08-93 | JP 5171046 A | 09-07-93 |
| | | DE 69212137 D | 14-08-96 |
| | | DE 69212137 T | 12-12-96 |
| | | US 5332428 A | 26-07-94 |
| WO 9532862 A | 07-12-95 | EP 0762955 A | 19-03-97 |
| EP 32597 A | 29-07-81 | DK 524780 A,B, | 12-06-81 |
| | | JP 1496697 C | 16-05-89 |
| | | JP 56092971 A | 28-07-81 |
| | | JP 63042675 B | 24-08-88 |